This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RENTRAN Translation Services
Gerd and Kathy Renno
3067 N. Fennimore Ave.
Tucson, AZ 85749-8189
Phone: (520) 760-8468
Fax: (520) 749-0489
E-mail: gkrenno@cox.net

3M Language Services Translation LS # 03-059: **WO 94/17662**

World Organization for intellectual property
International Office

International application published according to the contract of the international cooperation in the area of the existence of patents (PCT)

(51) International Patent Classification[5]: **A01N 37/02 // (A01N 37/02, 37:02)**
(11) International Publication Number: **WO 94/17662**
(43) International date of publication
August 18, 1994 (8/18/94)

(21) International file reference: PCT/EP94/00178
(22) International date of application: January 24, 1994 (1/24/94)
(30) Priority data:
P 43 03 079.3 February 4, 1993 (4.2.93) DE

(71) Applicant (for all designated countries with the exception of the U.S.): **BASF AG** [Germany/Germany]; D-67056 Ludwigshafen (Germany).

(72) Inventor; and
(75) Inventor/applicant (only for US): **BUSCHMANN, Ernst** [Germany, Germany]; Georg-Ludwig-Krebs-Strasse 10, D-67069 Ludwigshaven (Germany), **Klein, Ulrich** [Germany, Germany]; Albert-Einstein-Allee 16, D-67177 Limburgerhof (Germany), **Neumann, Ulrich** [Germany, Germany]; Am Deutschhof 25, D-67105 Schifferstadt (Germany), **RENZ, Guenter** [Germany, Germany]; Meininger Weg 14, D-68309 Mannheim (Germany).

(74) Joint Attorney: BASF AG; D-67056 Ludwigshafen, (Germany).

(81) Designated Countries (national): JP, US, European patent (AT, BE, CH, DE DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Published:
- With international research report

(54) Title: (E, Z) 8-TETRADECENYL ACETATE, METHOD OF PREPARING IT AND ITS USE IN THE CONTROL OF LEPIDOPTERANS

(57) Abstract: The invention pertains to a synthetic mixture containing Z8-tetradecenyl acetate H_3C-$(CH_2)_4$-CH = CH-$(CH_2)_7$-O-CO-CH_3/"Z" (Ia) and E8-tetradecenyl acetate H_3C-$(CH_2)_4$-CH = CH-$(CH_2)_7$-O-CO-CH_3/"E" (Ib), a method of preparing this mixture, pesticides containing such a mixture for plant protection against pests of the order Lepidoptera, and a method of using it.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 1 -

(E, Z) 8-TETRADECENYL, ACETATE, METHOD OF PREPARING IT, AND ITS USE IN THE CONTROL OF LEPIDOPTERANS

Description

The presented invention pertains to a synthetic mixture containing Z8-tetradecenyl acetate (Ia) and E8-tetradecenyl acetate (Ib),

$$H_3C\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH = CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 \quad \text{(Ia)}$$
"Z"

$$H_3C\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH = CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 \quad \text{(Ib)}$$
"E"

the process for the production of this mixture, materials for protection against pests of the order Lepidoptera containing such a mixture, and a method for its application.

Z8-tetradecenyl acetate is known from the literature as a pheromone of spilonota laricana (Priesner, Olfaction and Taste 6, 333 (1997) spilonota ocellana (H. Arn, Experientica 30 1142 1974), planotortrix excessana (Galbreath, Z. Naturforsch. *[Nature Research]* 40c, 266 (1985), and Ctenopseustis obliquana (Young, Z. Naturforsch. 40c, 262, 1985).

Minks et al. identified a mixture of Z8-tetradecenylacetate and E8-tetradecenylacetate as pheromone of spilonota ocellana (Crop. Pr. Agents 1977, 223).

The eye-spotted bud moth (S. ocellana) belongs besides the apple moth (cydia pomonella) and the fruit skin moth (adoxophyes orana) to the main pests in European apple orchards. Ocellana has also migrated into North America and is especially present when apple moth (cydia pomonella) has been fought with selective agents. Within the scope of integrated plant protection, C. pomonella and A. orana can be fought with materials that are mild on the crop. Analogous methods are sought for fighting S. ocellana.

It is known that female butterflies ready for copulation create sexual attractants (pheromones) and emit them into the environment. Male butterflies of the same species can then find the females with the help of these scents. In principle, three different possibilities exist to use sexually attracting scents (pheromones) of butterflies in plant protection:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1. Monitoring technique
So-called pheromone traps equipped with synthetic, sexually attracting baits are placed in the affected area. The catch of male butterflies provides the proof of the presence of the pest. Furthermore, indications about the affliction level and about the correct timing for fighting it can be obtained.

2. Catching technique
The attracting scent can be combined with insecticide agents. It is possible to add insecticides to the bait or the trap, or to treat the immediate vicinity of the trap. This way, the vast majority of the attracted male butterfly population attracted from the distant surroundings can be killed.

3. Mating interference technique
Suitable dispensers ensure a uniform distribution of the sexual pheromones in the afflicted areas. This way, the male butterflies are disrupted from finding the females. The mating does not occur. The pest intensity diminishes.

Several sexual pheromones of butterflies have been isolated in the past and used for monitoring as highly effective baiting agents. Only very few of these baiting agents can be used in the mating interference method. M. Kehat et al. (Phytoparasitica 13, 215-220 (1985)) achieved very poor results in tests of mating interference with the pheromone of Spodoptera littoralis, C. P. Whittle and T. E. Bellas (Chemistry in Australia 198-201 (1998)) indicate that the reasons for the multiple failures of the mating interference method are not scientifically explained. J. Möhl (Beitr. Ent., Berlin, 200ff, 1985) reports that they attempted to disturb the mating of more than 20 species of butterflies with sexual pheromones. However, they only achieved success with specific species. Y. Tamaki (Journal of Applied Entomology and Zoology 27, 124-130 (1983)) reported comparative studies with the pheromone of Adoxophyes types.

A new monograph for the topic: "Insect pheromones in plant protection", J. Wiley and Sons, 1989, published by A. R. Jutsum, R. F. S. Gordon reports of numerous failures, for example, D. G. Campion on page 92: "Even though many pheromones have now been isolated, successful mating interference tests were only reported for very few of them. An exception is the pink bollworm." p. 113: "Control of the crossed grape weevil was successful in some areas and not in others." p. 114: "No success or unclear results with heliothis *(heliotrope?)* types; the mating interference technique was difficult for the Spodoptera types."

C. S. Sanders on p. 328: "The mating interference technique with hundreds of sexual pheromones. The number of successes is very limited."

The lack of understanding of the biological interrelationship listed on p. 340-341 is seen as the reason for the many failures.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

According to W. Roelofs (Journal of Chemical Ecology, 4, 685-698 (1978)), those kind of substances are well suited for mating interference, which possess optimal attraction effects.

A prerequisite for conducting the mating interference method is the availability of larger amounts of pheromone material. The methods published so far require numerous reaction steps for the production, and are therefore unsuitable for the production of amounts in the kilogram range, especially if economic criteria are considered.

The task at the base of the present invention was therefore to provide economically sensible materials and methods for fighting plant pests of the type Lepidoptera, especially the eye-spotted bud moth (Spilonota ocellana).

The previously described mixtures were produced in a manner already known (DE-A 40 06 919) by converting hexanal (II) in the presence of a base with 8-hydroxyoctyl-triphenylphosphoniumbromide (III) in a mixture of Z8-tetradecenol IVa and Z8-tetredecemol IVb, and by afterwards transferring this mixture with acetic acid anhydride into its acetyl form.

$H_3C-(CH_2)_4-CHO$ + $(C_6H_5)_3P^+-CH_2-(CH_2)_7-OH\ Br^-$
II III

First Stage ↓

$H_3C-(CH_2)_4-CH=CH-(CH_2)_7-OH$ + $H_3C-(CH_2)_4-CH=CH-(CH_2)_7-OH$
"Z" "E"
IVa Ivb

Second Stage ↓

$H_3C-(CH_2)_4-CH=CH-(CH_2)_7-O-COCH_3$ + $H_3C-(CH_2)_4-CH=CH-(CH_2)_7-O-COCH_3$
"Z" "E"
Ia Ib

The conversion steps are described in detail by example:

First stage: *Wittig* conversion

This conversion is typically conducted at temperatures from –20 to 100°C, preferably 0 to 50°C in the presence of a base. Suitable solvents are acidic amides such as dimethylformamide, dimethylacetamide, N-methylpyrrolidone, dimethylsulfoxide, tetrahydrofurane, dioxane, or alcohols such as isobutanol, tert. butanol, n-pentanol, or

THIS PAGE BLANK (USPTO)

aromatic hydrocarbons such as benzene or toluene, or halogenated hydrocarbons such as methylene chloride or chlorobenzene.

Used a bases are preferably low molecular weight alcohols such as sodium methylate, potassium-tert.-butylate, as well as alkali hydroxides or sodium carbonate if a two-phase system is employed. Furthermore, bases such as butyl-lithium, alkali hydrides or alkali amides can be used, whereby the reaction is possibly carried out under a protective gas. The amount of base is not particularly critical. Typically stoichiometric amounts of the base or slight excess are used per mol phosphonium bromide, for example 1 to 20-mol %. N-hexanal is added after the addition of the base in equimolar amounts or at an excess of 10 to 20%.

Different Z/E compositions will result depending on the base, reaction temperature, and solvent.

Second Stage: Acetylation

The conversion is typically conducted at temperatures from –10 to 150°C, and preferably from 0 to 120°C. Suitable acetylation agents are acetanhydride, acetyl chloride, acetyl bromide, or also acetic acid. The conversion occurs with molar or catalytic amounts of a base (for example, triethylamine, pyridine, 4-dimethyl-aminopyridine), or also with catalytic amounts of an acid such as HCl, acetic acid, sulfuric acid in a suitable solvent such as hydrocarbons (toluene, xylene, chlorobenzene, ligroin), ethane (dibutylether, TMF), chlorohydrocarbons, or also without solvents.

The hexanal (II) required as a starting compound for the production of the mixture is commercially available; the phosphonium salt (III) that is also required is obtained in typical manner by conversion 8-bromoctanol and triphenylphosphene.

For example, one can proceed as follows: 8-bromoctanol and triphenylphosphene are heated together in a suitable solvent until complete conversion is achieved (for example, verified by HPLC or DC). The created phosphonium salt can then in general be obtained in crystalline form after removal of the solvent by rubbing with acetic acid ethyl ester. Especially suitable as solvents for this conversion are alcohols such as ethanol, butanol, isobutanol, and pentanol, acid amides such as dimethylformamide, N-methylpyrolidone, and dimethylacetamide, as well as dimethylsulfoxide, and acetonitrile, or mixtures of these solvents or chlorinated hydrocarbons.

The mixture of Z8-tetradecenyl acetate (Ia) and E8-tetradecenyl acetate (Ib), obtained according to the previously describe method, is suitable for fighting plant pests of the order Lepidoptera, especially the eye-spotted bud moth (spilonota ocellana), whereby the protection by means of the mating interference method is of particular importance.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The mixture can be applied together with typical additives, for example, by appropriately prepared strips of polymer, swathes, ampoules filled with attractants, or the like (for example, according to DE-A 36 40 880, or DE-A 41 01 878.8) and also can contain contaminants from their production.

Both liquid as well as solid preparations are considered in the formulation of the mixture. High boiling, aromatic, aliphatic or cycloaliphatic components are considered as solvents.

Especially suitable besides hydrocarbons are esters, ethers, or ketones. Typical representatives of these groups are, for example, xylene, methylnaphthalene, paraffin oils, cyclohexanone, ethylglycol acetate, isopherone, and dibutylphthalate. These solvents can be used by themselves or in mixtures with other components. The saturated C_{14} alcohols and esters, as well as their homolougs (tetradecanol, tetradecanyl acetate, pentadecanol, and pentadecanyl acetate) corresponding to the components Ia and Ib are especially suitable formulations aids and can be viewed as synergists since they enhance the effect of Ia and Ib.

Furthermore, solutions can be produced in vegetable, animal, or synthetic oils or fats, and other evaporation retarding solvents with low vapor pressure, such as for example, dioctylphthalate, for purposes of extending the effect.

It is furthermore possible to bond the mixture in or to natural or synthetic, solid substrates such as rubber, cork, cellulose, polymers, ground coal, saw dust, silicates, pumice grit, and fired clay, or similar solid support materials, or to incorporate it into special capsule formulations or polymer containers to thereby achieve an even release to the air over an extended time frame. Moreover, the active ingredient can be brought to evaporate from suitable containers, for example, capillaries or other containments through narrow openings, or by diffusion through the container wall as well as from multiple layer polymer strips, so-called flakes, whereby a particularly uniform concentration of scent is achieved over an extended time period.

The content of this preparation of the mixture can vary within a wide range. In general, the ratio of active ingredient to additive material can be in the range of 10 : 1 to 1 : 10^3, for example. The active ingredient can be applied in capsule formulations or other suitable containers in pure, undiluted form, for example, and its weight ratio relative to the overall formulation can be very high ranging up to 90%. However, very low concentrations of active ingredient are sufficient in general in the preparation to achieve the desired effect on the Leopard moth males. Mass ratios of active ingredient to additive material of 1 : 3 to 1 : 10^2 are preferred, especially 1 : 10 to 1 : 100.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Production examples

Example 1: (Z, E)-8-tetradecenol

A mixture of 17 kg of triphenylphosphene and 13.3 kg of 8-bromoctanol (technical grade) were mixed in 25.5 l dimethylformamide for 6 h at 110°C, and afterwards combined at 25°C with 5.3 kg sodium methylate in portions and kept at this temperature for 1 h. Then, 6.5 kg hexanal were added to this mixture while cooling to 20 to 30°C. The reaction mixture was combined with 17.8 l of water after the completed conversion (about 12 h). An organic phase of 6.95 kg (Z, E)-8-tetradecenol (boiling point range: 110-150°C/1mba) is obtained after distillation, which can be further converted without additional purification.

Example 2: (Z, E)-8-tetradecenyl acetate

500 g of tetradecenol was mixed at 100°C with 350 g of acetic acid anhydride. The mixture was then kept for an additional 2 h at this temperature and afterwards purified in a preliminary step at reduced pressure. Distillation yielded a residue of 433 g of (Z, E)-8-tetradecenyl acetate (boiling point: 130°C/1 mbar; isomeric composition: Z: E = 9 : 1).

Application examples

The synthetically produced pheromone agent (composition: 90% Z8 tetradecenyl acetate, 10% E8-tetradecenyl acetate) is dispensed into plastic ampoules (for description, see DE-OS 36 40 880). Amount dispensed: 250 mg/ampoule. The active ingredient slowly diffuses through the ampoule wall in the target culture.

The ampoules were placed in a 4.5 ha *(~ 10 acre)* apple orchard (500 ampoules per ha *[1 ha = 100 ar = 100 x 100 m^2]*). The trees were covered in the first 10 days in May. An orchard managed within the same system and 0.8 km away served as control facility. Due to the proximity and the same culture management, the two facilities are relatively comparable. The occurrence of S. ocellana was measured in both facilities by checking the pheromone traps 2 to 3 times per week. The total number of S. ocellana moths caught in the pheromone traps is as follows:

	Bibon field	Fox Mountain
1990	79	34
1991	25	30
1992	0	81

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The pheromone of S. ocellana was applied for the first time in the test facility Bibon field in 1992. The comparison Fox Mountain was managed as integrated unit.

The fruit damage from fruit skin moth in percent of the harvest was as follows:

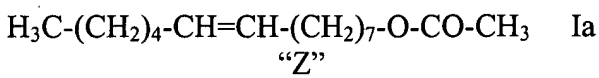
	Bibon field [%]	Fox Mountain [%]
1990	2.83	2.77
1991	3.61	4.89
1992	0.71	3.19

The application of the pheromone resulted in not finding any S. ocellana moths in the pheromone traps. The success in fighting was proven by the low fruit damage at harvest time.

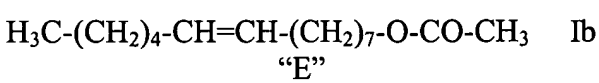
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patent Claims

1. Synthetic mixture containing Z8-tetradecenyl acetate (Ia) and E8- tetradecenyl acetate (Ib)

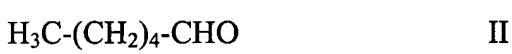


$H_3C\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3$ Ia
"Z"



$H_3C\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3$ Ib
"E"

2. Method for production of a synthetic mixture of Z8-tetradecenyl acetate (Ia) and E8-tetradecenyl acetate (Ib) according to Claim 1, characterized by converting hexanal (II)



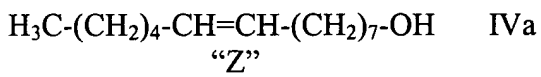
$H_3C\text{-}(CH_2)_4\text{-}CHO$ II

in known manner in the presence of a base with 8-hydroxyoctyl-triphenylphosphonium-bromide (III)

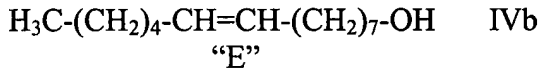


$(C_6H_5)_3P^+\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_7\text{-}OHBr^-$ III

into a mixture of Z8-tetradecenol IVa and Z8-tetradecenol IVb



$H_3C\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}OH$ IVa
"Z"



$H_3C\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}OH$ IVb
"E"

and by afterwards converting this mixture in know manner with acetic acid anhydride into its acetylated form.

3. Method for protecting against plant pests of the order Lepidoptera containing a synthetic mixture of Z8-tetradecenyl acetate (Ia) and E8-tetradecenyl acetate (Ib).

4. Method for protecting against the eye-spotted bud moth (spilonota ocellana) containing a synthetic mixture of Z8-tetradecenyl acetate (Ia) and E8-tetradecenyl acetate (Ib).

5. Method according to Claims 3 and 4 containing 1%w to 50%w of E8-tetradecenyl acetate (Ib).

6. Method according to Claims 3, 4, and 5, containing additionally tetradecanol, pentadecanol, tetradecanyl acetate, and/or pentadecanyl acetate.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

7. Method for protecting against plant pests of the order Lepidoptera by means of a synthetic mixture of Z8-tetradecenyl acetate (Ia) andE8-tetradecenyl acetate (Ib).

8. Method for protecting against the eye-spotted bud moth (spilonota ocellana) by means of a synthetic mixture of Z8-tetradecenyl acetate (Ia) and E8-tetradecenyl acetate (Ib).

9. Method according to Claims 7 and 8, characterized by applying a synthetic mixture of Z8-tetradecenyl acetate (Ia) and E8-tetradecenyl acetate (Ib) in the habitat of the plant pest of the order Lepidoptera at such an amount that the males are disturbed in finding the females.

10. Use of a synthetic mixture of Z8-tetradecenyl acetate (Ia) and E8-tetradecenyl acetate (Ib) for protecting against plant pests of the order Lepidoptera.

11. Use of a synthetic mixture of Z8-tetradecenyl acetate (Ia) and E8-tetradecenyl acetate (Ib) for protecting against the eye-spotted bud moth (spilonota ocellana).

12. Use of a synthetic mixture of Z8-tetradecenyl acetate (Ia) and E8-tetradecenyl acetate (Ib) for protecting against plant pests of the order Lepidoptera by means of the interference method.

13. Use of a synthetic mixture of Z8-tetradecenyl acetate (Ia) and E8-tetradecenyl acetate (Ib) for protecting against the eye-spotted bud moth (spilonota ocellana) by means of the interference method.

International Search Report
(See original)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : A01N 37/02 // (A01N 37/02, 37:02) — A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/17662

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. August 1994 (18.08.94)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00178

(22) Internationales Anmeldedatum: 24. Januar 1994 (24.01.94)

(30) Prioritätsdaten:
P 43 03 079.3 4. Februar 1993 (04.02.93) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: BUSCHMANN, Ernst [DE/DE]; Georg-Ludwig-Krebs-Strasse 10, D-67069 Ludwigshafen (DE). KLEIN, Ulrich [DE/DE]; Albert-Einstein-Allee 16, D-67177 Limburgerhof (DE). NEUMANN, Ulrich [DE/DE]; Am Deutschhof 25, D-67105 Schifferstadt (DE). RENZ, Guenter [DE/DE]; Meininger Weg 14, D-68309 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: (E,Z)8-TETRADECENYL ACETATE, METHOD OF PREPARING IT AND ITS USE IN THE CONTROL OF LEPIDOPTERANS

(54) Bezeichnung: (E,Z)8-TETRADECENYLACETAT, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG SOWIE DESSEN VERWENDUNG ZUR BEKÄMPFUNG VON LEPIDOPTEREN

(57) Abstract

The invention pertains to a synthetic mixture containing Z8-tetradecenyl acetate $H_3C-(CH_2)_4-CH = CH-(CH_2)_7-O-CO-CH_3$/"Z" (Ia) and E8-tetradecenyl acetate $H_3C-(CH_2)_4-CH = CH-(CH_2)_7-O-CO-CH_3$/"E" (Ib), a method of preparing this mixture, pesticides containing such a mixture for plant protection against pests of the order lepidoptera and a method of using it.

$$H_3C-(CH_2)_4-CH=CH-(CH_2)_7-O-CO-CH_3 \quad \text{"Z"} \qquad \text{(Ia)}$$

$$H_3C-(CH_2)_4-CH=CH-(CH_2)_7-O-CO-CH_3 \quad \text{"E"} \qquad \text{(Ib)}$$

(57) Zusammenfassung

Synthetische Mischung enthaltend Z8-Tetradecenylacetat $H_3C-(CH_2)_4-CH = CH-(CH_2)_7-O-CO-CH_3$/"Z" (Ia) und E8-Tetradecenylacetat $H_3C-(CH_2)_4-CH = CH-(CH_2)_7-O-CO-CH_3$/"E" (Ib). Verfahren zur Herstellung dieser Mischung, Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen aus der Ordnung Lepidoptera enthaltend eine solche Mischung und Verfahren zu ihrer Verwendung.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

(E,Z)8-Tetradecenylacetat, Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung zur Bekämpfung von Lepidopteren

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine synthetische Mischung enthaltend Z8-Tetradecenylacetat (Ia) und E8-Tetradecenylacetat (Ib)

$H_3C-(CH_2)_4-CH=CH-(CH_2)_7-O-CO-CH_3$ Ia
"Z"

$H_3C-(CH_2)_4-CH=CH-(CH_2)_7-O-CO-CH_3$ Ib
"E"

Verfahren zur Herstellung dieser Mischung, Mittel zur Bekämpfung von Planzenschädlingen aus der Ordnung Lepidoptera, enthaltend eine solche Mischung und Verfahren zu ihrer Verwendung.

Aus der Literatur ist Z8-Tetradecenylacetat als Pheromon von Spilonota laricana (Priesner, Olfaction and Taste 6, 333 (1977) Spilonota ocellana (H. Arn, Experientica 30 1142 1974), Planotortrix excessana (Galbreath, Z. Naturforsch. 40c, 266 (1985) und Ctenopseustis obliquana (Young, Z. Naturforsch. 40c, 262, 1985) bekannt.

Minks et. al. identifizierten eine Mischung aus Z8-Tetradecenylacetat und E8-Tetradecenylacetat als Pheromon von Spilonota ocellana (Crop. Pr. Agents 1977, 223).

Der Rote Knospenwickler (S. ocellana) zählt neben dem Apfelwickler (Cydia pomonella) und dem Fruchtschalenwickler (Adoxophyes orana) zu den Hauptschädlingen im europäischen Apfelanbau. S. ocellana ist auch in Nordamerika eingewandert und tritt besonders dann auf, wenn der Apfelwickler (Cydia pomonella) mit selektiven Mitteln bekämpft wurde. Im Rahmen des integrierten Pflanzenschutzes können C. pomonella und A. orana mit nützlingsschonenden Mitteln bekämpft werden. Gesucht werden analoge Verfahren zur Bekämpfung von S. ocellana.

Es ist bekannt, daß bei Schmetterlingen von paarungsbereiten weiblichen Tieren Sexuallockstoffe (Pheromone) erzeugt und in die Umgebung ausgeschieden werden. Männliche Schmetterlinge derselben Art können dann mit Hilfe dieses Riechstoffes die Weibchen auffinden. Grundsätzlich gibt es drei verschiedene Möglichkeiten,

Sexuallockstoffe (Pheromone) von Schmetterlingen im Pflanzenschutz anzuwenden:

1. Monitortechnik

Sogenannte Pheromonfallen, bestückt mit synthetischen Sexuallockstoffködern werden in den Befallsgebieten ausgehängt. Der Fallenfang von männlichen Faltern erbringt den Nachweis des Auftretens des Schädlings. Außerdem lassen sich Hinweise zur Befallsstärke und auf den richtigen Zeitpunkt der Bekämpfung ableiten.

2. Abfangtechnik

Man kann den Lockstoff mit insektiziden Wirkstoffen kombinieren. Es besteht die Möglichkeit, dem Köder oder der Falle, Insektizide zuzusetzen oder aber die unmittelbare Umgebung der Falle zu behandeln. Damit kann dann der größte Teil, der aus weiter Entfernung angelockten männlichen Falterbevölkerung abgetötet werden.

3. Paarungsstörungstechnik

Durch geeignete Dispenser stellt man eine gleichmäßige Verteilung des Sexualpheromons im Befallsgebiet sicher. Die männlichen Schmetterlinge werden dadurch am Auffinden der Weibchen gestört. Die Paarung unterbleibt. Der Schädlingsbefall geht zurück.

Zahlreiche Sexualpheromone von Schmetterlingen wurden in der Vergangenheit isoliert und für das Monitoring als hochwirksame Lockstoffe eingesetzt. Nur wenige dieser Lockstoffe lassen sich für die Paarungsstörungsmethode verwenden. M. Kehat et al. (Phytoparasitica 13, 215 - 220 (1985)) erzielten sehr schlechte Ergebnisse bei Versuchen zur Paarungsstörung mit dem Pheromon von Spodoptera littoralis. C. P. Whittle und T. E. Bellas (Chemistriy in Australia 198 - 201 (1988)) verweisen darauf, daß die Gründe für den vielfachen Mißerfolg der Paarungsstörungsmethode wissenschaflich nicht begründbar sind. J. Möhl (Beitr. Ent., Berlin, 200ff, 1985) berichtet, daß bei mehr als 20 Schmetterlingsarten versucht wurde, die Paarung mit Sexualpheromonen zu stören. Es konnten jedoch nur bei einzelnen Arten Erfolge erzielt werden. Vergebliche Versuche mit dem Pheromon von Adoxophyesarten berichtet Y. Tamaki (J. Appl. Entomol. Zool. 27, 124 - 130 (1983).

Eine neue Monographie zum Thema: Insektenpheromone im Pflanzenschutz, J. Wiley and Sons, 1989, Herausgeber A. R. Jutsum, R. F. S. Gordon berichtet von zahlreichen Fehlschlägen z. B. D. G. Campion auf S. 92: "Obwohl viele Pheromone jetzt isoliert worden sind, wird nur über wenige erfolgreiche Paarungsstörungsversuche berichtet. Eine Ausnahme ist der Pink bollworm." S. 113: "Kontrolle des bekreuzten Traubenwicklers war in einigen Gebieten erfolgreich in anderen nicht." S. 114: "Bei Heliothisarten kein Erfolg oder unklare Ergebnisse; bei Spodopteraarten war die Paarungsstörungstechnik schwierig."

C. S. Sanders auf S. 328: "Mit hunderten von Sexualpheromonen wurde die Paarungsstörungstechnik erprobt. Die Zahl der Erfolge ist sehr begrenzt."

Als Grund für die vielen Fehlschläge wird auf S. 340 - 341 das mangelnde Verstehen der biologischen Zusammenhänge angesehen.

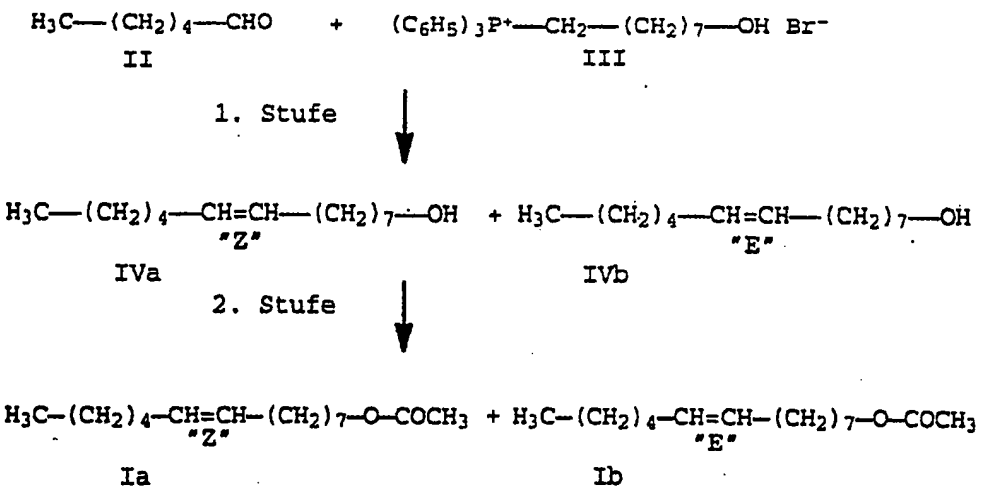
Nach W. Roelofs (J. Chem. Ecol. 4, 685 - 698 (1978)) sind diejenigen Substanzen für die Paarungsstörung gut geeignet, die optimale Lockwirkung besitzen.

Voraussetzung für die Durchführung der Paarungsstörungsmethode ist die Verfügbarkeit von größeren Mengen Pheromonwirkstoff. Die bisher publizierten Verfahren zur Herstellung benötigen zahlreiche Reaktionsschritte und sind deshalb für die Herstellung von Kilogramm-Mengen ungeeignet, insbesondere wenn man wirtschaftliche Erwägungen berücksichtigt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Bereitstellung von wirtschaftlich sinnvollen Mitteln und Methoden zur Bekämpfung von Planzenschädlingen aus der Ordnung Lepidoptera, insbesondere des Roten Knospenwicklers (Spilonota ocellana), als Aufgabe zugrunde.

Demgemäß wurde die eingangs beschriebene synthetische Mischung, Verfahren zu ihrer Herstellung und sie enthaltende Mittel sowie deren Verwendung gefunden.

Die Herstellung der vorstehend beschriebenen Mischung erfolgt in an sich bekannter Weise (DE-A 40 06 919) dadurch, daß man Hexanal (II) in Gegenwart einer Base mit 8-Hydroxyoctyl-triphenylphosphoniumbromid (III) in eine Mischung aus Z8-Tetradecenol IVa und Z8-Tetradecenol IVb überführt und diese Mischung anschließend mit Essigsäureanhydrid acetyliert.



Die Verfahrensschritte werden im einzelnen beispielsweise wie folgt ausgeführt:

1. Stufe: Wittig-Umsetzung

Diese Umsetzung wird üblicherweise bei Temperaturen von -20 bis 100°C, vorzugsweise 0 bis 50°C in Gegenwart einer Base durchgeführt. Geeignete Lösungsmittel sind Säureamide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Alkohole wie Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid oder Chlorbenzol.

Als Basen dienen vorzugsweise niedermolekulare Alkohole wie Natriummethylat, Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat, sowie Alkalihydroxide oder Natriumcarbonat bei Verwendung eines Zweiphasensystems. Daneben können Basen wie Butyllithium, Alkalihydride oder Alkaliamide verwendet werden, wobei die Reaktion ggf. unter Schutzgas durchgeführt wird. Die Basenmenge ist nicht besonders kritisch. Üblicherweise werden pro Mol Phosphoniumbromid stöchiometrische Mengen der Base oder ein geringer Überschuß z. B. 1 bis 20 Mol-% verwendet. Nach Zugabe der Base wird n-Hexanal in äquimolarer Menge oder im 10 bis 20 %igem Unterschuß zudosiert.

In Abhängigkeit von Base, Reaktionstemperatur und Lösungsmittel entstehen dabei unterschiedliche Z/E-Zusammensetzungen.

2. Stufe Acetylierung

Die Umsetzung wird überlicherweise bei Temperaturen von -10 bis 150°C, vorzugsweise 0 bis 120°C durchgeführt. Geeignete Acetylierungsmittel sind Acetanhydrid, Acetylchlorid, Acetylbromid oder auch Essigsäure. Die Umsetzung erfolgt mit molaren oder katalytischen Mengen an Base (z.B. Triethylamin, Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin) oder auch mit katalytischen Mengen an Säure wie HCl, Essigsäure, Schwefelsäure in einem geeigneten Lösungsmittel wie Kohlenwasserstoffen (Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Ligroin) Ethan (Dibutylether, TMF), Chlorkohlenwasserstoffen oder auch lösungsmittelfrei.

Das für die Herstellung der Mischung als Ausgangsverbindung benötigte Hexanal (II) ist kommerziell erhältlich; das ebenfalls benötigte Phosphoniumsalz (III) ist in üblicher Weise durch Umsetzung von 8-Bromoctanol und Triphenylphosphin erhältlich.

Beispielsweise geht man dabei wie folgt vor: 8-Bromoctanol und Triphenylphosphin werden solange gemeinsam in einem geeigneten Lösungsmittel erwärmt, bis ein vollständiger Umsatz erreicht ist (beispielsweise HPLC oder DC Kontrolle). Das gebildete Phosphoniumsalz kann nach dem Entfernen des Lösungsmittels im allgemeinen durch Verreiben mit Essigsäureethylester kristallin erhalten werden. Für diese Umsetzung eignen sich als Lösungsmittel insbesondere Alkohole, wie Ethanol, Butanol, Isobutanol und Pentanol, Säureamide wie Dimethylformamid, N-Methylpyrolidon und Dimethylacetamid sowie Dimethylsulfoxid und Acetonitril oder Gemische der genannten Lösungsmittel oder chlorierte Kohlenwasserstoffe.

Die nach dem vorstehend geschilderten Verfahren erhältliche Mischung aus Z8-Tetradecenylacetat (Ia) und E8-Tetradecenylacetat (Ib) eignet sich zur Bekämpfung von Planzenschädlingen aus der Ordnung Lepidoptera, insbesondere des Roten Knospenwicklers (Spilonota ocellana), wobei der Bekämpfung mittels der Paarungsstörungsmethode eine besondere Bedeutung zukommt.

Das Gemisch kann zusammen mit üblichen Hilfsstoffen, z.B. entsprechend präparierten Streifen aus Kunststoff, Bindegarnen, lockstoffgefüllten Ampullen o.ä. (beispielsweise gemäß DE-A 36 40 880 oder DE-A 41 01 878.8) angewendet werden und auch herstellungsbedingte Verunreinigungen enthalten.

Zur Formulierung des Gemisches kommen sowohl flüssige wie auch feste Präparationen in Frage. Als Lösungsmittel kommen hochsiedende, aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Verbindungen in Betracht. Neben Kohlenwasserstoffen eignen sich

Ester, Ether oder Ketone besonders gut. Typische Vertreter dieser Klassen sind z.B. Xylol, Methylnaphthaline, Paraffinöle, Cyclohexanon, Ethylglykolacetat, Isophoron und Dibutylphthalat. Diese Lösungsmittel können allein oder in Mischungen mit anderen Komponenten Verwendung finden. Die den Verbindungen Ia und Ib entsprechenden gesättigten C_{14}-Alkohole und -Ester sowie deren Homologe (Tetradecanol, Tetradecanylacetat, Pentadecanol und Pentadecanylacetat) sind besonders geeignete Formulierungshilfsmittel und können als Synergisten angesehen werden, da sie die Wirkung von Ia und Ib verstärken.

Weiterhin können Lösungen in pflanzlichen, tierischen oder synthetischen Ölen oder Fetten und anderen verdunstungshemmenden Lösungsmittel mit niedrigem Dampfdruck wie z.B. Dioctylphthalat zum Zwecke der Wirkungsverlängerung hergestellt werden.

Des weiteren ist es möglich, das Gemisch in oder an natürliche oder synthetische feste Träger wie Gummi, Kork, Zellulose, Kunststoffe, gemahlene Kohle, Holzmehl, Silikate, Bimskies, gebrannten Ton oder ähnliche feste Trägerstoffe zu binden oder in speziellen Kapselformulierungen oder Kunststoffbehältern einzusetzen, um so eine gleichmäßige Abgabe an die Luft über längere Zeiträume hinweg zu erreichen. Außerdem kann der Wirkstoff aus geeigneten Behältern, z.B. Kapillaren oder anderen Gefäßen, durch enge Öffnungen oder durch Diffusion durch die Behälterwand sowie aus mehrschichtigen Kunststoffplättchen, sogenannten Flakes, zur Verdünstung gebracht werden, wodurch über längere Zeiträume hinweg besonders gleichmäßige Duftkonzentrationen erzielt werden.

Der Gehalt dieser Zubereitungen an Gemisch kann innerhalb weiter Grenzen schwanken. Generell kann das Verhältnis Wirkstoff:Zusatzstoff z.B. im Bereich von 10:1 bis $1:10^3$ liegen. In Kapselformulierungen oder anderen geeigneten Behältern kann z.B. der Wirkstoff in reiner, unverdünnter Form angewendet werden und sein Gewichtsanteil, bezogen auf die Gesamtformulierung, sehr hoch sein und bis zu 90 % betragen. Im allgemeinen genügen jedoch sehr geringe Wirkstoffkonzentrationen in den Zubereitungen, um die gewünschte Wirkung auf Leopardenmotten-Männchen auszuüben. Bevorzugt ist ein Mengenverhältnis Wirkstoff:Zusatzstoff von 1:3 bis $1:10^2$, insbesondere 1:10 bis 1:100.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1: (Z,E)-8-Tetradecenol

Eine Mischung aus 17 kg Triphenylphosphin und 13,3 kg 8-Bromoctanol (technisch) wurden in 25,5 l Dimethylformamid 6 h bei 110°C gerührt und anschließend bei 25°C portionsweise mit 5,3 kg Natriummethylat versetzt und 1 h bei dieser Temperatur belassen. Zu dieser Mischung wurden dann unter Kühlen auf 20-30°C 6,5 kg Hexanal gegeben. Nach vollendeter Umsetzung (ca. 12 h) wurde das Reaktionsgemisch mit 17,8 l Wasser versetzt. Nach Destillation erhielt man aus der organischen Phase 6,95 kg (Z,E)8-Tetradecenol (Siedebereich: 110-150°C/1 mbar), welches ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt wurde.

Beispiel 2: (Z,E)-8-Tetradecenylacetat

500 g Tetradecenol wurde bei 100°C mit 350 g Essigsäureanhydrid versetzt. Die Mischung wurde dann 2 weitere h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend durch Destillation bei vermindertem Druck vorgereinigt. Nach Destillation des Rückstands erhielt man 433 g (Z,E)-8-Tetradecenylacetat (Siedepunkt: 130°C/1 mbar; Isomerenzusammensetzung: Z:E = 9:1).

Anwendungsbeispiele

Der synthetisch hergestellte Pheromonwirkstoff (Zusammensetzung: 90 % Z8-Tetradecenylacetat, 10% E8-Tetradecenylacetat) wird in Kunststoffampullen abgefüllt (Beschreibung siehe DE-OS 36 40 880). Abfüllmenge: 250 mg pro Ampulle. Der Wirkstoff diffundiert in der Zielkultur langsam durch die Ampullenwand.

Die Ampullen wurden in einer 4,5 ha großen Apfelanlage ausgebracht. (Pro Hektar 500 Ampullen). Die Belegung der Bäume erfolgte in der ersten Maidekade. Als Vergleichsfläche diente eine 0,8 km entfernte integriert bewirtschaftete Obstanlage. Durch die räumliche Nähe und die gleiche Kulturführung ist eine relative Vergleichbarkeit der Anlagen gegeben. In beiden Anlagen wurde ans Auftreten von S. ocellana durch Kontrolle der Pheromonfallen zwei bis dreimal pro Woche erfaßt. Gesamtzahl der S. ocellana-Falter die in Pheromonfallen gefangen wurden.

	Bibonacker	Fuchsberg
1990	79	34
1991	25	30
1992	0	81

In der Versuchsanlage Bibonacker wurde 1992 zum ersten Mal das Pheromon von S. ocellana ausgebracht. Die Vergleichsfläche Fuchsberg wird integriert bewirtschaftet.

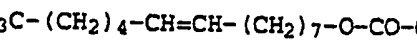
Fruchtschäden durch Fruchtschalenwickler in % bei der Ernte:

	Bibonacker [%]	Fuchsberg [%]
1990	2,83	2,77
1991	3,61	4,89
1992	0,71	3,19

Die Ausbringung des Pheromons bewirkte, daß keine S. ocellana-Falter in der Pheromonfallen gefunden wurden. Der Bekämpfungserfolg wird durch den geringen Furchtschaden zur Erntezeit nachgewiesen.

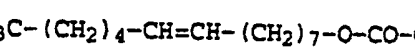
Patentansprüche

1. Synthetische Mischung enthaltend Z8-Tetradecenylacetat (Ia) und E8-Tetradecenylacetat (Ib)



Ia

"Z"



Ib

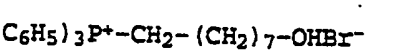
"E"

2. Verfahren zur Herstellung einer synthetischen Mischung aus Z8-Tetradecenylacetat (Ia) und E8-Tetradecenylacetat (Ib) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Hexanal (II)



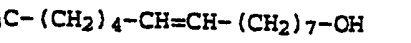
II

in an sich bekannter Weise in Gegenwart einer Base mit 8-Hydroxyoctyl-triphenylphosphoniumbromid (III)



III

in eine Mischung aus Z8-Tetradecenol IVa und Z8-Tetradecenol IVb



IVa

"Z"



IVb

"E"

überführt und diese Mischung anschließend in an sich bekannter Weise mit Essigsäureanhydrid acetyliert.

3. Mittel zur Bekämpfung von Planzenschädlingen aus der Ordnung Lepidoptera, enthaltend eine synthetische Mischung aus Z8-Tetradecenylacetat (Ia) und E8-Tetradecenylacetat (Ib).

4. Mittel zur Bekämpfung des Roten Knospenwicklers (Spilonota ocellana), enthaltend eine synthetische Mischung aus Z8-Tetradecenylacetat (Ia) und E8-Tetradecenylacetat (Ib).

5. Mittel nach den Ansprüchen 3 und 4, enthaltend 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% an E8-Tetradecenylacetat (Ib).

6. Mittel nach den Ansprüchen 3, 4 und 5, enhaltend zusätzlich Tetradecanol, Pentadecanol, Tetradecanylacetat und/oder Pentadecanylacetat.

7. Verfahren zur Bekämpfung von Planzenschädlingen aus der Ordnung Lepidoptera mittels eines synthetischen Gemisches aus Z8-Tetradecenylacetat (Ia) und E8-Tetradecenylacetat (Ib).

8. Verfahren zur Bekämpfung des Roten Knospenwicklers (Spilonota ocellana), mittels eines synthetischen Gemisches aus Z8-Tetradecenylacetat (Ia) und E8-Tetradecenylacetat (Ib).

9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß man im Lebensraum der Planzenschädlinge aus der Ordnung Lepidoptera ein synthetisches Gemisch aus Z8-Tetradecenylacetat (Ia) und E8-Tetradecenylacetat (Ib) in einer solchen Menge ausbringt, daß die männlichen Tiere bei der Auffindung der weiblichen Tiere gestört werden.

10. Verwendung einer synthetischen Mischung aus Z8-Tetradecenylacetat (Ia) und E8-Tetradecenylacetat (Ib) zur Bekämpfung von Planzenschädlingen aus der Ordnung Lepidoptera.

11. Verwendung einer synthetischen Mischung aus Z8-Tetradecenylacetat (Ia) und E8-Tetradecenylacetat (Ib) zur Bekämpfung des Roten Knospenwicklers (Spilonota ocellana).

12. Verwendung einer synthetischen Mischung aus aus Z8-Tetradecenylacetat (Ia) und E8-Tetradecenylacetat (Ib) zur Bekämpfung von Planzenschädlingen aus der Ordnung Lepidoptera mittels der Verwirrungsmethode.

13. Verwendung einer synthetischen Mischung aus aus Z8-Tetradecenylacetat (Ia) und E8-Tetradecenylacetat (Ib) zur Bekämpfung des Roten Knospenwicklers (Spilonota ocellana), mittels der Verwirrungsmethode.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. ional Application No
PCT/EP 94/00178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 A01N37/02 //(A01N37/02,37:02)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CROP PROTECTION AGENTS 1977 pages 223 - 233 A.K.MINKS ET. AL. 'Attractants and inhibitors of Lepidoptera: Field evaluation of pheromones and related compounds' cited in the application see page 227 - page 228 ---	1,3-5, 7-12
A	DE,A,40 06 919 (BASF AG) 12 September 1991 cited in the application ---	
A	THE CANADIAN ENTOMOLOGIST vol. 124 , November 1991 , CA pages 1391 - 1394 H.MCBRIEN ET. AL. 'sex pheromone components of the eyespotted bud moth Spilonota ocellana' ---	
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 April 1994	26. 04. 94

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Donovan, T

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. ...nal Application No
PCT/EP 94/00178

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ENTOMOL. EXP. APPL. vol. 60 , 1991 pages 219 - 223 P.WITZGALL ET. AL. 'Sex pheromones of Spilonota ocellana and Spilonota laricana'	
A	OLFACTION AND TASTE vol. 6 , 1977 pages 333 - 341 E.PRIESNER 'Evolutionary potential of specialised olfactory receptors' cited in the application	
A	US,A,4 844 916 (K.OGAWA ET. AL.) 4 July 1989	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interr al Application No
PCT/EP 94/00178

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4006919	12-09-91	NONE	
US-A-4844916	04-07-89	JP-B- 2032245	19-07-90
		JP-A- 63198603	17-08-88
		DE-A- 3814465	09-11-89

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. .onales Aktenzeichen
PCT/EP 94/00178

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 A01N37/02 //(A01N37/02,37:02)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CROP PROTECTION AGENTS 1977 Seiten 223 - 233 A.K.MINKS ET. AL. 'Attractants and inhibitors of Lepidoptera: Field evaluation of pheromones and related compounds' in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 227 - Seite 228 ---	1,3-5, 7-12
A	DE,A,40 06 919 (BASF AG) 12. September 1991 in der Anmeldung erwähnt ---	
	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
20. April 1994	29. 04. 94
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	**Bevollmächtigter Bediensteter** Donovan, T

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/00178

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	THE CANADIAN ENTOMOLOGIST Bd. 124 , November 1991 , CA Seiten 1391 - 1394 H.MCBRIEN ET. AL. 'sex pheromone components of the eyespotted bud moth Spilonota ocellana'	
A	ENTOMOL. EXP. APPL. Bd. 60 , 1991 Seiten 219 - 223 P.WITZGALL ET. AL. 'Sex pheromones of Spilonota ocellana and Spilonota laricana'	
A	OLFACTION AND TASTE Bd. 6 , 1977 Seiten 333 - 341 E.PRIESNER 'Evolutionary potential of specialised olfactory receptors' in der Anmeldung erwähnt	
A	US,A,4 844 916 (K.OGAWA ET. AL.) 4. Juli 1989	

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. ales Aktenzeichen
PCT/EP 94/00178

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE-A-4006919	12-09-91	KEINE		
US-A-4844916	04-07-89	JP-B-	2032245	19-07-90
		JP-A-	63198603	17-08-88
		DE-A-	3814465	09-11-89

MicroPatent® Family Lookup

Stage 2 Patent Family - "Extended"		Priorities and Applications	
CC DocNum	**KD PubDate**	**CC AppNum**	**KD AppDate**
☐ AT 151225	E 19970415	AT 94905690 DE 4303079	EP 19940124 A 19930204
☐ DE 4303079	A1 19940811	DE 4303079	A 19930204
☐ DE 59402382	C0 19970515	DE 4303079 DE 59402382 WO 9400178	A 19930204 A 19940124 W 19940124
☐ EP 682472	A1 19951122	DE 4303079 EP 94905690 WO 9400178	A 19930204 A 19940124 W 19940124
☐ EP 682472	B1 19970409	DE 4303079 EP 94905690 WO 9400178	A 19930204 A 19940124 W 19940124
☐ ES 2100050	T3 19970601	DE 4303079 ES 94905690	A 19930204 EP 19940124
☐ JP 8506573	T2 19960716	DE 4303079 JP 517581 WO 9400178	A 19930204 A 19940124 W 19940124
☐ WO 9417662	A1 19940818	DE 4303079 WO 9400178	A 19930204 A 19940124
8 Publications found.			

Add Selected Documents to Order